









**METHOD FOR REDUCING THE CONTENT OF N<sub>2</sub>O AND NO<sub>x</sub> IN GASES**BD  
Abs

**Patent number:** WO02087733  
**Publication date:** 2002-11-07  
**Inventor:** SCHWEFER MEINHARD (DE); MOTZ JOACHIM (DE); SIEFERT ROLF (DE)  
**Applicant:** SCHWEFER MEINHARD (DE); KRUPP UHDE GMBH (DE); MOTZ JOACHIM (DE); SIEFERT ROLF (DE)  
**Classification:**  
- **International:** B01D53/86  
- **European:** B01D53/86F2, B01D53/86F2C, B01J29/28R, B01J29/34, B01J29/46  
**Application number:** WO2002EP02438 20020306  
**Priority number(s):** DE20011012444 20010313

**Also published as:**

 EP1370342 (A1)  
 US2004109805 (A1)  
 DE10112444 (A1)

**Cited documents:**

 WO0048715  
 WO0151181  
 US4571329  
 EP0756891  
 US5482692  
more >>

**Abstract of WO02087733**

A method for reducing the content of N<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> in gases is disclosed, with addition of a gaseous reduction agent, in amounts necessary for the reduction of the NO<sub>x</sub>, in the presence of one or several zeolites loaded with iron, with no pores or channels in the crystal structure larger than 7 Angstrom, at temperatures less than 450 DEG C in the reaction zone. The flow rate of the gas mixture and/or the catalyst amount is thus selected that the required decomposition rate for N<sub>2</sub>O is achieved. The method is particularly suitable for application in production of saltpetre, in power stations and gas turbines.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



202 KU05.us

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. November 2002 (07.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 02/087733 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01D 53/86**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/02438

(22) Internationales Anmeldedatum:  
6. März 2002 (06.03.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 12 444.9 13. März 2001 (13.03.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **KRUPP UHDE GMBH** [DE/DE]; Friedrich-Uhde-Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHWEFER, Meinhard** [DE/DE]; Frensdorffstrasse 8, 44141 Dortmund (DE). **MOTZ, Joachim** [DE/DE]; Taunusstrasse 80, 65779 Kelkheim (DE). **SIEFERT, Rolf** [DE/DE]; Wartenbergstrasse 18, 33378 Rheda-Wiedenbrück (DE).

(74) Anwalt: **ACKERMANN, Joachim**; Postfach 11 13 26, 60048 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR REDUCING THE CONTENT OF N<sub>2</sub>O AND NO<sub>x</sub> IN GASES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERRINGERUNG DES GEHALTS VON N<sub>2</sub>O UND NO<sub>x</sub> IN GASEN

(57) Abstract: A method for reducing the content of N<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> in gases is disclosed, with addition of a gaseous reduction agent, in amounts necessary for the reduction of the NO<sub>x</sub>, in the presence of one or several zeolites loaded with iron, with no pores or channels in the crystal structure larger than 7 Angstrom, at temperatures less than 450 °C in the reaction zone. The flow rate of the gas mixture and/or the catalyst amount is thus selected that the required decomposition rate for N<sub>2</sub>O is achieved. The method is particularly suitable for application in production of saltpetre, in power stations and gas turbines.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Minderung des Gehalts von NO<sub>x</sub> und N<sub>2</sub>O in Gasen unter Einsatz eines gasförmigen Reduktionsmittels, das in einer Menge, die zur Reduktion des NO<sub>x</sub> benötigt wird, eingesetzt wird, in Gegenwart eines oder mehrerer mit Eisen beladener Zeolithe, die keine Poren oder Kanäle von grösser gleich 7 Angström in der Kristallstruktur aufweisen, und bei Temperaturen von weniger als 450 °C in der Reaktionszone. Dabei wird die Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches und/oder die Katalysatormenge so ausgewählt, dass sich der gewünschte Zersetzungsgrad an N<sub>2</sub>O ergibt. Das Verfahren lässt sich insbesondere in der Salpetersäureproduktion, in Kraftwerken und in Gasturbinen einsetzen.

WO 02/087733 A1

## Beschreibung

5

Verfahren zur Verringerung des Gehalts von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  in Gasen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren, womit der Gehalt von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  in Gasen, insbesondere in Prozeßgasen oder in Abgasen reduziert oder  
10 ganz abgebaut werden kann.

Bei vielen Prozessen, wie z.B. Verbrennungsprozessen oder auch bei der industriellen Herstellung von Salpetersäure resultiert ein mit Stickstoffmonoxid  $\text{NO}$ , Stickstoffdioxid  $\text{NO}_2$  (hier zusammen bezeichnet als  $\text{NO}_x$ ) sowie Lachgas  
15  $\text{N}_2\text{O}$  beladenes Abgas. Während  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  seit langem als Verbindungen mit ökotoxischer Relevanz bekannt sind (Saurer Regen, Smog-Bildung) und weltweit Grenzwerte für deren maximal zulässige Emissionen festgelegt sind, rückt in den letzten Jahren in zunehmenden Maße auch Lachgas in den Fokus des Umweltschutzes, da dieses in nicht unerheblichem Maße zum Abbau von  
20 stratosphärischem Ozon und zum Treibhauseffekt beiträgt. Es besteht daher aus Gründen des Umweltschutzes ein dringender Bedarf an technischen Lösungen, die Lachgasemissionen zusammen mit den  $\text{NO}_x$ -Emissionen zu verringern oder falls möglich ganz zu beseitigen.

25 Zur separaten Beseitigung von  $\text{N}_2\text{O}$  einerseits und  $\text{NO}_x$  andererseits sind bereits zahlreiche Möglichkeiten bekannt.

So finden sich zur  $\text{NO}_x$ -Minderung vornehmlich Verfahren zur katalytischen Reduktion von  $\text{NO}_x$ , die unter Verwendung verschiedenster Reduktionsmittel  
30 ablaufen, wobei vielfach Zeolith-Katalysatoren beschrieben werden. Neben Cu-ausgetauschten Zeolithen sind vor allem eisenhaltige Zeolithe für praktische Anwendungen von Interesse. Als Reduktionsmittel werden beispielsweise

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Ammoniak (vergl. US-A-5,451,387) oder auch Kohlenwasserstoffe (vergl. Feng, K. und W.K. Hall in Journal of Catalysis 166, S. 368-376 (1997)) eingesetzt.

Im Unterschied zur  $\text{NO}_x$ -Minderung in Abgasen, die seit vielen Jahren in der Technik etabliert ist, existieren zur  $\text{N}_2\text{O}$ -Beseitigung nur wenige technische Prozesse, die zumeist auf einen thermischen oder katalytischen Abbau des  $\text{N}_2\text{O}$  abzielen. Eine Übersicht über die Katalysatoren, deren prinzipielle Eignung zum Abbau und zur Reduktion von Lachgas nachgewiesen wurde, gibt Kapteijn et al. (F. Kapteijn, et al., Appl. Cat. B: Environmental 9 (1996) 25-64).

Als besonders geeignet erscheinen wiederum Fe- und Cu-Zeolith-Katalysatoren, die entweder eine reine Zersetzung des  $\text{N}_2\text{O}$  in  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  bewirken (US-A-5,171,553), oder auch zur katalytischen Reduktion des  $\text{N}_2\text{O}$  mit Hilfe von z.B.  $\text{NH}_3$  zu  $\text{N}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  dienen.

So wird in JP-A-07 060 126 ein Katalysator zur Reduktion von  $\text{N}_2\text{O}$  mit  $\text{NH}_3$  in Gegenwart von eisenhaltigen Zeolithen vom Pentasil-Typ (MFI) beschrieben. Da technisch verwertbare Abbauraten erst bei Temperaturen  $>450^\circ\text{C}$  erreicht werden, sind besondere Anforderungen an die thermische Stabilität des Katalysators gestellt.

Mauvezin et al. geben in Catal. Lett. 62 (1999) 41-44 eine Übersicht über die Eignung verschiedener, eisenausgetauschter Zeolithe vom Typ MOR, MFI, BEA, FER, FAU, MAZ und OFF zur Reduktion von  $\text{N}_2\text{O}$  mit  $\text{NH}_3$ . Danach kann durch  $\text{NH}_3$ -Zugabe bei  $450^\circ\text{C}$  nur im Falle von Fe-BEA eine  $\text{N}_2\text{O}$ -Reduktion  $>70\%$  erreicht werden.

Zur simultanen Beseitigung von  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$ , welche aus Gründen der Einfachheit und Wirtschaftlichkeit besonders erstrebenswert ist, finden sich in der Literatur ebenfalls verschiedene Verfahrensvarianten. Diese beschreiben immer die gemeinsame Reduktion von  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$ .

So beansprucht US-A-4,571,329 ein Verfahren zur Reduktion von  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  mittels Ammoniak in Gegenwart von Fe-substituierten Zeolith-Katalysatoren, die einerseits die Reaktion von  $\text{NH}_3$  mit  $\text{NO}_x$  zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$  und  
5 andererseits ebenfalls die Reaktion von  $\text{NH}_3$  mit  $\text{N}_2\text{O}$  zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$  katalysieren. Als geeignete Katalysatoren werden eisensubstituierte Zeolithe aus der Gruppe Mordenit, Clinoptilolit, Faujasit und Zeolith Y benannt. Das Verhältnis von  $\text{NH}_3$  zu  $\text{NO}_2$  beträgt mindestens 1,3.

- 10 WO-A-00/48715 beschreibt ein Verfahren, bei dem ein Abgas, welches  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  enthält, bei Temperaturen zwischen 200 und 600°C über einen Eisen-Zeolith-Katalysator vom Type Beta (=BEA) geleitet wird, wobei das Abgas außerdem  $\text{NH}_3$  in einem Mengenverhältnis zwischen 0,7 und 1,4 bezogen auf die Gesamtmenge an  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  enthält.  $\text{NH}_3$  dient hier ebenfalls als  
15 Reduktionsmittel sowohl für  $\text{NO}_x$  als auch für  $\text{N}_2\text{O}$ . Das Verfahren arbeitet zwar als einstufiges Verfahren bei Temperaturen von kleiner als 450°C, besitzt aber wie die vorgenannten Verfahren den prinzipiellen Nachteil, dass zur Beseitigung des  $\text{N}_2\text{O}$ -Gehaltes eine zur Menge an  $\text{N}_2\text{O}$  in etwa äquimolare Menge des Reduktionsmittels  $\text{NH}_3$  benötigt wird.

- 20 In JP-A-51/03953 wird ein Verfahren zur Beseitigung von Stickoxiden, umfassend  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  beschrieben, bei welchem  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  gleichzeitig mit Kohlenwasserstoffen reduziert werden. Als Katalysator dient ein  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - oder Zeolith-Träger, auf welchem ein Metall aus der Gruppe Cu, Ag, Cr, Fe,  
25 Co, Ni, Ru, Rh oder Ir aufgetragen worden ist. Auch dieses Verfahren bedingt die Zugabe von Reduktionsmittel entsprechend der Gesamtmenge an  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$ .

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines einfachen,  
30 wirtschaftlichen Verfahren zum gleichzeitigen Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  in Gegenwart eines einzigen Katalysatortyps, das sich durch eine möglichst

niedrige Betriebstemperatur und durch einen minimalen Verbrauch an Reduktionsmittel auszeichnet.

Die Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst.

5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Minderung des Gehalts von  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in Gasen, insbesondere in Prozeßgasen und Abgasen, umfassend die Maßnahmen:

- 10 a) Zugabe eines unter Reaktionsbedingungen gasförmigen Reduktionsmittels für  $\text{NO}_x$  zu dem  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  enthaltenden Gas in einer solchen Menge, wie zur Reduktion des  $\text{NO}_x$  benötigt wird,
- b) Einleiten des Gasgemisches in eine Vorrichtung mit einer Reaktionszone, die einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält, deren Kristallstruktur keine Poren oder Kanäle von größer gleich 7 Angström  
15 aufweisen,
- c) Einstellen einer Temperatur von bis zu  $450^\circ\text{C}$  in der Reaktionszone und Auswahl der Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches und/oder der Katalysatormenge, so dass sich der gewünschte Zersetzungsgrad  
20 an  $\text{N}_2\text{O}$  ergibt.

20

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  enthaltende Gas zunächst mit einem gasförmigen Reduktionsmittel, vorzugsweise mit  $\text{NH}_3$ , gemischt und anschließend zum gleichzeitigen Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$  (durch Zersetzung) und  $\text{NO}_x$  (durch Reduktion) bei einer Temperatur von  
25 weniger als  $450^\circ\text{C}$  mit der oben ausgewählten Raumgeschwindigkeit über den Katalysator geleitet.

Nach Merkmal a) des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Reduktionsmittel in einer solchen Menge zuzusetzen, wie zur Reduktion des  $\text{NO}_x$  benötigt wird.

30

Darunter wird im Rahmen dieser Beschreibung diejenige Menge an Reduktionsmittel verstanden, die notwendig ist, um den Anteil des  $\text{NO}_x$  im

Gasgemisch vollständig oder bis zur gewünschten Endkonzentration zu reduzieren, ohne dass eine merkliche Reduktion des  $N_2O$  stattfindet. Für die Berechnung der Menge an Reduktionsmittel spielt der  $N_2O$ -Gehalt des Gasgemisches keine Rolle, da das Reduktionsmittel nahezu selektiv auf  $NO_x$  wirkt.

Unter dem Begriff Raumgeschwindigkeit ist dabei der Quotient aus Volumenanteilen Gasgemisch pro Stunde bezogen auf einen Volumenanteil Katalysator zu verstehen. Die Raumgeschwindigkeit kann somit über die Strömungsgeschwindigkeit des Gases und/oder über die Katalysatormenge eingestellt werden.

Im allgemeinen beträgt die Temperatur des Gasgemisches in der Reaktionszone 250 bis 450°C, vorzugsweise 300 bis 450°C, insbesondere 350 bis 450°C.

Vorzugsweise erfolgen die Auswahl von Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit und Katalysatormenge in Schritt c) derart, dass in der Reaktionszone mindestens 50 %, vorzugsweise mindestens 70% und ganz besonders bevorzugt mindestens 80% des  $N_2O$  zersetzt werden.

Die Minderung des Gehalts von  $NO_x$  und  $N_2O$  erfolgt in Gegenwart eines einzigen Katalysatortyps, vorzugsweise eines einzigen Katalysators, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält.

Als Reduktionsmittel im Sinne der Erfindung können solche Stoffe eingesetzt werden, die eine hohe Aktivität und Selektivität zur Reduktion von  $NO_2$  aufweisen und deren Selektivität und Aktivität unter den gewählten Reaktionsbedingungen größer ist als zur möglichen Reduktion von  $N_2O$ .



Als Reduktionsmittel im Sinne der Erfindung sind beispielsweise Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Ammoniak oder deren Gemische, wie z.B. Synthesegas, einsetzbar. Besonders bevorzugt wird Ammoniak.

5

Die zugesetzte Menge an Reduktionsmittel darf dabei nicht nennenswert größer sein, als zur Reduktion von  $\text{NO}_x$  erforderlich ist. Im Falle von Ammoniak als Reduktionsmittel verwendet man – je nach dem gewünschten Grad des Abbaus des  $\text{NO}_x$ -Gehaltes – bis zu 1,33 (8/6) molare Anteile an Ammoniak, bezogen auf einen molaren Anteil an  $\text{NO}_x$ . Ist ein geringerer Abbaugrad von  $\text{NO}_x$  gewünscht, so beträgt die Menge an molaren Anteilen von Ammoniak 1,33\*y, bezogen auf einen molaren Anteil an  $\text{NO}_x$ ; dabei ist y der prozentuale Anteil des  $\text{NO}_x$  der in der Reduktion verbraucht werden soll. Das erforderliche molare Verhältnis von Reduktionsmittel zu  $\text{NO}_x$  kann von den Reaktionsbedingungen abhängen. Es hat sich herausgestellt, dass bei steigendem Druck bzw. bei sinkenden Reaktionstemperaturen die für einen vollständigen Abbau des  $\text{NO}_x$  erforderliche Menge an Reduktionsmittel sinkt. Im Fall von Ammoniak sinkt der molare Anteil von den oben erwähnten 1,33 molaren Anteilen auf 1,0 molare Anteile.

20

Als Katalysatoren finden eisenbeladene Zeolithe oder Mischungen von eisenbeladenen Zeolithen Verwendung, deren Kristallstruktur keine Poren bzw. Kanäle mit kristallographischen Durchmessern größer gleich 7,0 Ångstrom aufweist.

25

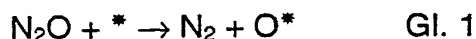
Es wurde überraschenderweise gefunden, daß über derartigen Katalysatoren in Gegenwart von  $\text{NO}_x$  und einer entsprechenden Menge an Reduktionsmittel, die nicht größer ist als zur  $\text{NO}_x$ -Reduktion verbraucht wird, eine  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung schon bei Temperaturen  $<450^\circ$  herbeigeführt werden kann.

30

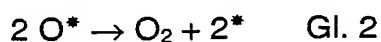
Unter den vorliegenden Verfahrensbedingungen wirkt  $\text{NH}_3$  nicht als Reduktionsmittel für  $\text{N}_2\text{O}$ , sondern reduziert selektiv das im Abgas enthaltene  $\text{NO}_x$ .

- 5 Ohne an theoretische Überlegungen gebunden zu sein, könnte folgende mechanistische Vorstellung den physikalisch-chemischen Hintergrund der Erfindung erklären:

- 10 Im ersten Schritt der  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung erfolgt die Abgabe eines Sauerstoffatoms an ein aktives Zentrum (symbolisiert durch \*) des Eisen-Zeolith-Katalysators gemäß



- 15 Unter der Voraussetzung eines unbelegten aktiven Zentrums am Katalysator erfolgt diese Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  schnell. Die zur Bildung von molekularem  $\text{O}_2$  notwendige Entfernung des aktiven Sauerstoffatom ist gemäß



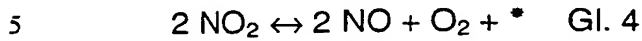
- 20 jedoch vergleichsweise langsam. Das heißt, wird die Reaktion nach Gl.2 beschleunigt, erfolgt auch ein schnellerer Abbau von  $\text{N}_2\text{O}$ .

Hierzu dient nun  $\text{NO}$ , welches nach

- 25  $\text{NO} + \text{O}^* \leftrightarrow \text{NO}_2 + *$  Gl. 3

mit dem sorbierten  $\text{O}^*$  reagiert.

Bei ausreichend hohen Temperaturen erfolgt in Gegenwart der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren eine hinreichend schnelle Rückbildung des NO gemäß

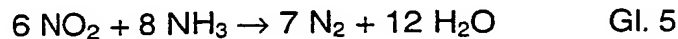


Bei niederen Betriebstemperaturen, die im Sinne der Erfindung besonders bevorzugt sind, erfolgt die Einstellung des NO/NO<sub>2</sub> Gleichgewichts entsprechend langsam.

10

Eine Abreaktion der O\* -Spezies ist durch einen Mangel an NO begrenzt.

Da es sich bei Gl. 3 um ein chemisches Gleichgewicht handelt, kann die Abreaktion von O\* aber nicht nur durch Zufuhr von NO sondern auch durch  
15 Entfernen von NO<sub>2</sub> bewirkt werden. Dies wird erreicht durch Zugabe des gasförmigen Reduktionsmittels, wie NH<sub>3</sub>, welches nach



20 selektiv auch bei niederen Temperaturen mit NO<sub>2</sub> zu N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O reagiert.

Das heißt, die Gegenwart von NO<sub>x</sub> und Zugabe eines gasförmigen Reduktionsmittels, wie Ammoniak, beschleunigen den Abbau von N<sub>2</sub>O, ohne daß hierfür Reduktionsäquivalente an NH<sub>3</sub> verbraucht werden. Die notwendige  
25 Menge an NH<sub>3</sub> ergibt sich in Gegenwart der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren aus dem gewünschten Abbau an NO<sub>x</sub>. Sie sollte jedoch dabei nicht nennenswert größer sein als zur Reduktion von NO<sub>x</sub> erforderlich, da überschüssiges NH<sub>3</sub> die Zersetzung von N<sub>2</sub>O blockiert und ggfs. bei erhöhten Temperaturen zur unerwünschten Reduktion des N<sub>2</sub>O mit NH<sub>3</sub> führt. Letzteres  
30 ist insbesondere dann der Fall, wenn Eisen-Zeolithe mit Poren oder Kanälen

oberhalb von 7 Angström nicht erfindungsgemäß eingesetzt werden. Beispiele dafür sind Zeolithe vom Typ BEA.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es damit, sowohl die Zersetzung von  $N_2O$  als auch die Reduktion von  $NO_x$  bei einer einheitlich niedrigen Betriebstemperatur in einem einfachen Katalysatorbett mit geringem Verbrauch an gasförmigen Reduktionsmittel wie  $NH_3$  durchzuführen, was mit den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren bis dahin nicht möglich war.

Dieses ist insbesondere dann von großem Vorteil, wenn große Mengen an  $N_2O$  beseitigt werden sollen.

Durch Verwendung von eisenhaltigen Zeolithen, vorzugsweise solchen vom FER-, MEL- und MFI-Typ, insbesondere Fe-ZSM-5, erfolgt der Abbau von  $N_2O$  gemäß dem obigen Verfahren in Gegenwart von  $NO_x$  bereits bei solchen Temperaturen bei denen eine Zersetzung von  $N_2O$  ohne  $NO_x$  und  $NH_3$  überhaupt nicht stattfinden würde.

Die Ausführung des Katalysatorbettes ist im Sinne der Erfindung frei gestaltbar. Sie kann beispielsweise in Form eines Röhrenreaktors oder Radialkorbreaktors erfolgen. Auch die Art der Einbringung des gasförmigen Reduktionsmittels in den zu behandelnden Gasstrom ist im Sinne der Erfindung frei gestaltbar, solange dieses in Stromrichtung vor der Reaktionszone erfolgt. Sie kann zum Beispiel in der Eintrittsleitung vor dem Behälter für das Katalysatorbett oder unmittelbar vor dem Bett erfolgen. Das Reduktionsmittel kann in Form eines Gases oder auch einer Flüssigkeit bzw. wässrigen Lösung eingebracht werden, die im zu behandelnden Gasstrom verdampft.

Erfindungsgemäß verwendete Katalysatoren enthalten im wesentlichen, vorzugsweise > 50 Gew%, insbesondere > 70 Gew.% eines oder mehrerer mit Eisen beladener Zeolithe. So kann beispielsweise neben einem Fe-ZSM-5

Zeolith ein weiterer Eisen enthaltender Zeolith, wie z.B. ein eisenhaltiger Zeolith des MFI-, oder FER-Typs, in dem erfindungsgemäß verwendeten Katalysator enthalten sein.

- 5    Darüber hinaus kann der erfindungsgemäß verwendete Katalysator weitere dem Fachmann bekannte Zusatzstoffe, wie z.B. Bindemittel enthalten.

Erfindungsgemäß verwendete Katalysatoren basieren vorzugsweise auf Zeolithen, in die durch einen Festkörper-Ionenaustausch Eisen eingebracht  
10    wurde. Üblicherweise geht man hierfür von den kommerziell erhältlichen Ammonium-Zeolithen (z.B.  $\text{NH}_4$ -ZSM-5) und den entsprechenden Eisensalzen (z.B.  $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$ ) aus und mischt diese auf mechanischem Wege intensiv miteinander in einer Kugelmühle bei Raumtemperatur. (Turek et al.; Appl. Catal. 184, (1999) 249-256; EP-A-0 955 080). Auf diese Literaturstellen wird  
15    hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Die erhaltenen Katalysatorpulver werden anschließend in einem Kammerofen an der Luft bei Temperaturen im Bereich von 400 bis 600°C kalzinieren. Nach dem Kalzinieren werden die eisenhaltigen Zeolithe in destilliertem Wasser intensiv gewaschen und nach Abfiltrieren des Zeolithen getrocknet. Abschließend werden die so erhaltenen  
20    eisenhaltigen Zeolithe mit den geeigneten Bindemitteln versetzt und gemischt und beispielsweise zu zylindrischen Katalysatorkörpern extrudiert. Als Bindemittel eignen sich alle üblicherweise verwendeten Binder, die gebräuchlichsten sind hierbei Aluminiumsilikate wie z.B. Kaolin.

- 25    Gemäß der vorliegenden Erfindung sind die verwendbaren Zeolithe mit Eisen beladen. Der Eisengehalt kann dabei bezogen auf die Masse an Zeolith bis zu 25% betragen, vorzugsweise jedoch 0,1 bis 10%. Die Kristallstruktur der Zeolithe weist keine Poren bzw. Kanäle mit kristallographischen Durchmessern größer gleich 7,0 Ångström auf.

Im erfindungsgemäßen Verfahren ist auch der Einsatz solcher Zeolithe eingeschlossen, in welchen das Gitteraluminium teilweise durch ein oder mehrere Elemente isomorph substituiert ist, beispielsweise durch ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus B, Be, Ga, Fe, Cr, V, As, Sb und Bi ersetzt ist. Ebenso eingeschlossen ist der Einsatz von Zeolithen, bei denen das Gittersilicium durch ein oder mehrere Elemente isomorph substituiert ist, beispielsweise durch ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus Ge, Ti, Zr und Hf ersetzt ist.

10 Genaue Angaben zum Aufbau oder Struktur der erfindungsgemäß eingesetzten Zeolithe werden im Atlas of Zeolite Structure Types, Elsevier, 4<sup>th</sup> revised Edition 1996, gegeben, auf den hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

15 Erfindungsgemäß bevorzugte Zeolithe sind vom MFI (Pentasil)- oder FER (Ferrierit)-Typ. Insbesondere bevorzugt sind Zeolithe vom Fe-ZSM-5 Typ.

Ganz besonders bevorzugt kommen im erfindungsgemäßen Verfahren die weiter oben definierten Zeolith-Katalysatoren zum Einsatz, die mit

20 Wasserdampf behandelt worden sind („gesteamte“ Katalysatoren). Durch eine derartige Behandlung wird das Gitter des Zeolithen dealuminiert; diese Behandlung ist dem Fachmann an sich bekannt. Überraschenderweise zeichnen sich diese hydrothermal behandelte Zeolith-Katalysatoren im erfindungsgemäßen Verfahren durch eine besonders hohe Aktivität aus.

25

Bevorzugt werden hydrothermal behandelte Zeolith-Katalysatoren eingesetzt, die mit Eisen beladen worden sind und bei denen das Verhältnis von Extra-Gitter-Aluminium zu Gitter-Aluminium mindestens 1 : 2 beträgt, vorzugsweise 1:2 bis 20:1 beträgt.

30

Die Betriebstemperatur des Katalysators, über welchem  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  beseitigt werden, liegt erfindungsgemäß  $<450^\circ\text{C}$ , ganz besonders bevorzugt im Bereich von  $350$  bis  $450^\circ\text{C}$ .

- 5 Das mit Stickstoffoxiden beladene Gas wird üblicherweise mit einer Raumgeschwindigkeit von  $200$  bis  $200.000\text{ h}^{-1}$ , vorzugsweise von  $5.000$  bis  $100.000\text{ h}^{-1}$ , insbesondere von  $5.000$  bis  $50.000\text{ h}^{-1}$ , und ganz besonders bevorzugt von  $5.000$  bis  $30.000\text{ h}^{-1}$ , bezogen auf das Katalysatorvolumen, über den Katalysator geleitet.

10

Die Wahl der Betriebstemperatur ist dabei ebenso wie gewählte Raumgeschwindigkeit bestimmt durch den gewünschten Abbaugrad an  $\text{N}_2\text{O}$ .

15

Der gewünschte Abbau an  $\text{NO}_x$  wird eingestellt durch die zugesetzte Menge an gasförmigem Reduktionsmittel, wie  $\text{NH}_3$ . Gemäß Gl. 5 beträgt diese für Ammoniak vorzugsweise etwa  $8/6$  der abzubauenen Menge an  $\text{NO}_x$ , kann aber bei hohen Drucken bzw. niedrigen Temperaturen auch wie oben beschrieben kleinere Werte annehmen.

20

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei einem Druck im Bereich von  $1$  bis  $50\text{ bar}$ , vorzugsweise  $1$  bis  $25\text{ bar}$  durchgeführt.

25

Die Einspeisung des Reduktionsmittels vor dem Katalysatorbett, erfolgt durch eine geeignete Vorrichtung, wie z.B. einem entsprechenden Druckventil oder entsprechend ausgestalteten Düsen.

Der Wassergehalt des Reaktionsgases liegt vorzugsweise im Bereich von  $<25\text{ Vol.}\%$ , insbesondere im Bereich  $<15\text{ Vol.}\%$ .

30

Im allgemeinen wird eine relativ niedrige Wasserkonzentration bevorzugt, da höhere Wassergehalte höhere Betriebstemperaturen erforderlich machen würden. Diese könnte je nach eingesetztem Zeolithyp und Betriebsdauer die

hydrothermalen Stabilitätsgrenzen des Katalysators überschreiten und ist somit dem jeweils gewählten Einzelfall anzupassen.

Auch die Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  sowie von anderen desaktivierenden Bestandteilen des Reaktionsgases, die dem Fachmann bekannt sind, sollten nach Möglichkeit minimiert werden, da sich diese negativ auf den  $\text{N}_2\text{O}$ -Abbau auswirken würden.

Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet auch in Gegenwart von  $\text{O}_2$ , da die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren entsprechende Selektivitäten aufweisen, die bei Temperaturen  $<450^\circ\text{C}$  eine Reaktion des gasförmigen Reduktionsmittels, wie  $\text{NH}_3$ , mit  $\text{O}_2$  unterdrücken.

All diese Einflußfaktoren, sowie die gewählte Katalysatorbelastung d.h. Raumgeschwindigkeit sind bei der Wahl der geeigneten Betriebstemperatur der Reaktionszone zu berücksichtigen.

Die mit dem vorliegenden Verfahren erzielbaren Umsätze für  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  liegen bei  $> 80\%$ , vorzugsweise bei  $> 90\%$ . Das Verfahren ist damit hinsichtlich seiner Leistungsfähigkeit, d.h. der erzielbaren Umsatzgrade des  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_x$  Abbaus, sowie hinsichtlich der Betriebs- und Investitionskosten dem Stand der Technik überlegen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann besonders bei der Salpetersäureproduktion, bei Kraftwerksabgasen oder bei Gasturbinen zum Einsatz kommen. In diesen Prozessen fallen stickoxidhaltige Prozeß- und Abgase an, die mit Hilfe des hier aufgezeigten Verfahrens kostengünstig entstickt werden können.

Die Erfindung wird durch das nachfolgende Beispiel erläutert.



Als Katalysator wird ein mit Eisen beladener Zeolith vom Typ ZSM-5 eingesetzt.

Die Herstellung des Fe-ZSM-5-Katalysators erfolgte durch Festkörper-Ionentausch ausgehend von einem kommerziell verfügbaren Zeolith in Ammonium-Form (ALSI-PENTA, SM27). Detaillierte Angaben zur Präparation können entnommen werden aus: M. Rauscher, K. Kesore, R. Mönning, W. Schwieger, A. Tißler, T. Turek: „Preparation of highly active Fe-ZSM-5 catalyst through solid state ion exchange for the catalytic decomposition of  $N_2O$ “, in Appl. Catal. 184 (1999) 249-256.

Die Katalysatorpulver wurden an der Luft für 6h bei 823K kalziniert, gewaschen und über Nacht bei 383K getrocknet. Nach Zusatz entsprechender Binder folgte die Extrusion zu zylindrischen Katalysatorkörpern, welche zu einem Granulat mit einer Korngröße von 1-2 mm gebrochen wurden.

Als Vorrichtung zur Minderung des  $NO_x$  und  $N_2O$ -Gehaltes kam ein Rohrreaktor zum Einsatz, welcher mit einer solchen Menge an obigem Katalysator befüllt war, dass bezogen auf den eintretenden Gasstrom ein Raumgeschwindigkeit von  $10.000\ h^{-1}$  resultierte. Vor dem Reaktoreintritt erfolgte die Zugabe von  $NH_3$ -Gas. Die Betriebstemperatur des Reaktors wurde durch Beheizung eingestellt. Die Analyse des in die Vorrichtung ein- und austretenden Gasstroms erfolgte mit Hilfe eines FTIR-Gasanalysators.

Bei nachstehenden Eingangskonzentrationen und Betriebstemperaturen wurden die in Tabelle 1 wiedergegebenen Abbauraten an  $N_2O$  und  $NO_x$  erzielt:

**Beispiel 1:** 375°C (1A), 400°C (1B), 425°C (1C)

Eingangskonzentrationen:

1000 ppm  $N_2O$ , 2500 ppm  $H_2O$  und 2,5 %vol  $O_2$  in  $N_2$

**Beispiel 2: 375°C (2A), 400°C (2B), 425°C (2C)**

Eingangskonzentrationen:

1000 ppm N<sub>2</sub>O, 1000 ppm NO<sub>x</sub>, 2500 ppm H<sub>2</sub>O, 2,5 %vol O<sub>2</sub> und 1200ppm NH<sub>3</sub> in N<sub>2</sub>

5

Tabelle 1:

Beispiel	Temperatur	N <sub>2</sub> O-Abbau	NO <sub>x</sub> -Abbau
1 A	375°C	4,5 %	-
2 A	375°C	56,2 %	89,9%
1 B	400°C	14,7 %	-
2 B	400°C	79,8 %	91,5%
1 C	425°C	33,7 %	-
2 C	425°C	93,2 %	91,9%

- Wie in den Beispielen belegt wird, führt die Anwesenheit von NO<sub>x</sub> und die Zugabe von Ammoniak zu einem drastischen Anstieg der N<sub>2</sub>O-Zersetzung ohne dass NH<sub>3</sub> für die Reduktion von N<sub>2</sub>O verbraucht würde. Die erreichte NO<sub>x</sub>-Reduktion von ca. 90% (ausgehend von 1000 ppm NO<sub>x</sub>) entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit der zugegebenen Menge an NH<sub>3</sub> (1200 ppm) dividiert durch das stöchiometrische Reaktionsverhältnis von 8/6 gemäß Gleichung 5. Demgegenüber ist der Grad der N<sub>2</sub>O-Zersetzung ist bei gegebener NO<sub>x</sub> und NH<sub>3</sub>-Konzentration nur abhängig von der Betriebstemperatur bzw. der eingestellten Raumgeschwindigkeit.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Minderung des Gehalts von  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  in Gasen,  
insbesondere in Prozeßgasen und Abgasen, umfassend die Maßnahmen:
  - 5 a) Zugabe eines unter Reaktionsbedingungen gasförmigen Reduktionsmittels für  $\text{NO}_x$  zu dem  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  enthaltenden Gas in einer solchen Menge, wie zur Reduktion des  $\text{NO}_x$  benötigt wird,
  - b) Einleiten des Gasgemisches in eine Vorrichtung mit einer Reaktionszone, die einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält, deren  
10 Kristallstruktur keine Poren oder Kanäle von größer gleich 7 Angström aufweisen,
  - c) Einstellen einer Temperatur von bis zu  $450^\circ\text{C}$  in der Reaktionszone und Auswahl der Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches und/oder der Katalysatormenge, so dass sich der gewünschte Zersetzungsgrad  
15 an  $\text{N}_2\text{O}$  ergibt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Reduktionsmittel für  $\text{NO}_x$  Ammoniak verwendet wird.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Ammoniak in einer Menge von bis zu 1,33 (8/6) molaren Anteilen, bezogen auf die Menge an  $\text{NO}_x$ , eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c)  
25 eine solche Temperatur und eine Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches eingestellt werden und/oder eine solche Katalysatormenge ausgewählt wird, dass in der Reaktionszone mindestens 50 %, vorzugsweise mindestens 70% und ganz besonders bevorzugt mindestens 80% des  $\text{N}_2\text{O}$  zersetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das NO<sub>x</sub> und N<sub>2</sub>O enthaltende Gas mit einer Raumgeschwindigkeit von 5.000 bis 50.000 h<sup>-1</sup>, vorzugsweise von 5.000 bis 30.000 h<sup>-1</sup>, bezogen auf das Katalysatorvolumen, über den Katalysator geleitet wird.

5

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur in der Reaktionszone zwischen 350 bis 450°C liegt.

10

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas über einen einzigen Katalysator geleitet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren mit Eisen beladene Zeolithe der Typen MFI, FER und MEL eingesetzt werden.

15

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator ein mit Eisen beladener Zeolith des Typs MFI eingesetzt wird.

20

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der mit Eisen beladene Zeolith des Typs MFI ein Katalysator des Typs Fe-ZSM-5 ist.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren Zeolithe eingesetzt werden, die mit Wasserdampf behandelt worden sind.

25

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysatoren mit Eisen beladene Zeolithe eingesetzt werden, bei denen das Verhältnis von Extra-Gitter-Aluminium zu Gitter-Aluminium mindestens 0,5 beträgt.

30

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieses in den Prozeß der Salpetersäureproduktion integriert ist.

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieses in den Prozeß des Betriebes einer Gasturbine integriert ist.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieses in den Prozeß des Betriebes eines Kraftwerks integriert ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/02438

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B01D53/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00 48715 A (COQ BERNARD ;DELAHAY GERARD (FR); GRANDE PAROISSE SA (FR); MAUVEZI) 24 August 2000 (2000-08-24) cited in the application page 1, line 27-31; claims 1,4,5; figures 1,2A,2B1,2B2,3A,; examples 3,4,4BIS ---	1-15
P,X	WO 01 51181 A (SCHWEFER MEINHARD ;SZONN ERICH (DE); KRUPP UHDE GMBH (DE); TUREK T) 19 July 2001 (2001-07-19) the whole document ----	1-15
X	US 4 571 329 A (KATO YASUYOSHI ET AL) 18 February 1986 (1986-02-18) cited in the application column 7, line 17 -column 8, line 31; claim 1; figures --- -/-	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 July 2002

Date of mailing of the international search report

19/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gruber, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 92/02438

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 756 891 A (CORNING INC) 5 February 1997 (1997-02-05) page 2, line 49-56 page 3, line 41-46 ----	1-4,6-10
A	US 5 482 692 A (SHARMA SANJAY B ET AL) 9 January 1996 (1996-01-09) the whole document ----	11,12
A	EP 0 299 294 A (BASF AG) 18 January 1989 (1989-01-18) the whole document ----	
A	US 5 516 497 A (BYRNE JOHN W ET AL) 14 May 1996 (1996-05-14) claims ----	
A	US 4 046 888 A (MAESHIMA TSUGIO ET AL) 6 September 1977 (1977-09-06) claims ----	
A	DE 36 35 284 A (STEULER INDUSTRIEWERKE GMBH) 28 April 1988 (1988-04-28) the whole document ----	
A	DE 44 33 120 A (HONDA MOTOR CO LTD) 23 March 1995 (1995-03-23) the whole document -----	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 02/02438

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0048715	A	24-08-2000	FR 2789911 A1 AU 2677100 A CZ 20012992 A3 EP 1150763 A1 WO 0048715 A1 US 2002044902 A1	25-08-2000 04-09-2000 13-03-2002 07-11-2001 24-08-2000 18-04-2002
WO 0151181	A	19-07-2001	DE 10001539 A1 AU 3368801 A WO 0151181 A1	02-08-2001 24-07-2001 19-07-2001
US 4571329	A	18-02-1986	NONE	
EP 0756891	A	05-02-1997	EP 0756891 A1 JP 9103653 A	05-02-1997 22-04-1997
US 5482692	A	09-01-1996	AU 687582 B2 AU 2914995 A CA 2193951 A1 EP 0935498 A1 WO 9601689 A1	26-02-1998 09-02-1996 25-01-1996 18-08-1999 25-01-1996
EP 0299294	A	18-01-1989	DE 3723072 A1 DE 3871447 D1 EP 0299294 A2	19-01-1989 02-07-1992 18-01-1989
US 5516497	A	14-05-1996	US 5024981 A AT 125461 T CA 2012039 A1 DE 69021115 D1 DE 69021115 T2 DK 393905 T3 EP 0393905 A2 ES 2075151 T3 GR 3017607 T3 JP 2293022 A	18-06-1991 15-08-1995 20-10-1990 31-08-1995 14-03-1996 11-12-1995 24-10-1990 01-10-1995 31-01-1996 04-12-1990
US 4046888	A	06-09-1977	JP 1154258 C JP 51147470 A JP 57046890 B	30-06-1983 17-12-1976 06-10-1982
DE 3635284	A	28-04-1988	DE 3635284 A1 AT 76326 T DE 3779322 D1 WO 8802659 A1 EP 0329674 A1 JP 2500822 T	28-04-1988 15-06-1992 25-06-1992 21-04-1988 30-08-1989 22-03-1990
DE 4433120	A	23-03-1995	JP 7080291 A JP 7088379 A DE 4433120 A1	28-03-1995 04-04-1995 23-03-1995



# INTERNATIONALE RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP/02/02438

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B01D53/86

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B01D B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00 48715 A (COQ BERNARD ; DELAHAY GERARD (FR); GRANDE PAROISSE SA (FR); MAUVEZI) 24. August 2000 (2000-08-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 27-31; Ansprüche 1,4,5; Abbildungen 1,2A,2B1,2B2,3A,; Beispiele 3,4,4BIS	1-15
P,X	WO 01 51181 A (SCHWEFER MEINHARD ; SZONN ERICH (DE); KRUPP UHDE GMBH (DE); TUREK T) 19. Juli 2001 (2001-07-19) das ganze Dokument	1-15
X	US 4 571 329 A (KATO YASUYOSHI ET AL) 18. Februar 1986 (1986-02-18) in der Anmeldung erwähnt Spalte 7, Zeile 17 - Spalte 8, Zeile 31; Anspruch 1; Abbildungen	1-7

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Juli 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/07/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gruber, M

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH GEGEBENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 756 891 A (CORNING INC) 5. Februar 1997 (1997-02-05) Seite 2, Zeile 49-56 Seite 3, Zeile 41-46 ----	1-4,6-10
A	US 5 482 692 A (SHARMA SANJAY B ET AL) 9. Januar 1996 (1996-01-09) das ganze Dokument ----	11,12
A	EP 0 299 294 A (BASF AG) 18. Januar 1989 (1989-01-18) das ganze Dokument ----	
A	US 5 516 497 A (BYRNE JOHN W ET AL) 14. Mai 1996 (1996-05-14) Ansprüche ----	
A	US 4 046 888 A (MAESHIMA TSUGIO ET AL) 6. September 1977 (1977-09-06) Ansprüche ----	
A	DE 36 35 284 A (STEULER INDUSTRIEWERKE GMBH) 28. April 1988 (1988-04-28) das ganze Dokument ----	
A	DE 44 33 120 A (HONDA MOTOR CO LTD) 23. März 1995 (1995-03-23) das ganze Dokument -----	

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/02438

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0048715 A	24-08-2000	FR 2789911 A1 AU 2677100 A CZ 20012992 A3 EP 1150763 A1 WO 0048715 A1 US 2002044902 A1	25-08-2000 04-09-2000 13-03-2002 07-11-2001 24-08-2000 18-04-2002
WO 0151181 A	19-07-2001	DE 10001539 A1 AU 3368801 A WO 0151181 A1	02-08-2001 24-07-2001 19-07-2001
US 4571329 A	18-02-1986	KEINE	
EP 0756891 A	05-02-1997	EP 0756891 A1 JP 9103653 A	05-02-1997 22-04-1997
US 5482692 A	09-01-1996	AU 687582 B2 AU 2914995 A CA 2193951 A1 EP 0935498 A1 WO 9601689 A1	26-02-1998 09-02-1996 25-01-1996 18-08-1999 25-01-1996
EP 0299294 A	18-01-1989	DE 3723072 A1 DE 3871447 D1 EP 0299294 A2	19-01-1989 02-07-1992 18-01-1989
US 5516497 A	14-05-1996	US 5024981 A AT 125461 T CA 2012039 A1 DE 69021115 D1 DE 69021115 T2 DK 393905 T3 EP 0393905 A2 ES 2075151 T3 GR 3017607 T3 JP 2293022 A	18-06-1991 15-08-1995 20-10-1990 31-08-1995 14-03-1996 11-12-1995 24-10-1990 01-10-1995 31-01-1996 04-12-1990
US 4046888 A	06-09-1977	JP 1154258 C JP 51147470 A JP 57046890 B	30-06-1983 17-12-1976 06-10-1982
DE 3635284 A	28-04-1988	DE 3635284 A1 AT 76326 T DE 3779322 D1 WO 8802659 A1 EP 0329674 A1 JP 2500822 T	28-04-1988 15-06-1992 25-06-1992 21-04-1988 30-08-1989 22-03-1990
DE 4433120 A	23-03-1995	JP 7080291 A JP 7088379 A DE 4433120 A1	28-03-1995 04-04-1995 23-03-1995

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**